

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 8 - 2 2 5 6 6 6

(43) 【公開日】 平成 8 年 (1 9 9 6) 9 月 3 日

(54) 【発明の名称】 プリプレグおよび複合材料

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C08J 5/24 CFC

// C08L 63:00

【F I】

C08J 5/24 CFC

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 1 0

【出願形態】 F D

【全頁数】 1 1

(21) 【出願番号】 特願平 7 - 5 6 6 4 2

(22) 【出願日】 平成 7 年 (1 9 9 5) 2 月 2 0 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 3 1 5 9

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

(72) 【発明者】

【氏名】 大背戸 浩樹

【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地
東レ株式会社愛媛工場内

(72) 【発明者】

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication
(A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Jap
an Unexamined Patent Publication Hei 8-225666

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (199
6) September 3 days

(54) [Title of Invention] PREPREG AND COMPOSITE MATE
RIAL

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C08J 5/24 CFC

// C08L 63: 00

[FI]

C08J 5/24 CFC

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 10

[Form of Application] FD

[Number of Pages in Document] 11

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 7-566
42

(22) [Application Date] 1995 (1995) February 20 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000003159

[Name] TORAY INDUSTRIES INC. (DN 69-053-5422)

[Address] Tokyo Chuo-ku Nihonbashi Muro-machi 2-2-1

(72) [Inventor]

[Name] Oseto Hiroki

[Address] Inside of Ehime Prefecture Iyo-gun Masaki-cho Oaza
Tsutsui 151 5 Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) Ehime
Works

(72) [Inventor]

【氏名】尾崎 篤

【住所又は居所】愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地
東レ株式会社愛媛工場内

(72) 【発明者】

【氏名】小田切 信之

【住所又は居所】愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地
東レ株式会社愛媛工場内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【目的】 圧縮系の機械特性、特に湿熱時の有孔板圧縮強度に優れるとともに耐衝撃性に優れ、構造材料として好適な繊維強化複合材料を与えるプリプレグを提供する。

【構成】 次の構成要素 (A)、(B)、(C) からなり、(C) が (B) より表面側に存在していることを特徴とするプリプレグ。

(A) 強化繊維

(B) 硬化物の室温曲げ弾性率が 380 kgf/mm^2 以上であるエポキシ樹脂組成物

(C) 硬化物のモード I エネルギー開放率が 160 J/m^2 以上であるエポキシ樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次の構成要素 (A)、(B)、(C) からなり、(C) が (B) より表面側に存在していることを特徴とするプリプレグ。

(A) 強化繊維

(B) 硬化物の室温曲げ弾性率が 380 kgf/mm^2 以上であるエポキシ樹脂組成物

(C) 硬化物のモード I エネルギー開放率が 160 J/m^2 以上であるエポキシ樹脂組成物

【請求項 2】 エポキシ樹脂組成物 (B) の硬化物の沸水 2

[Name] Ozaki Atsushi

[Address] Inside of Ehime Prefecture Iyo-gun Masaki-cho Oaza Tsutsui 151 5 Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) Ehime Works

(72) [Inventor]

[Name] Odagiri Nobuyuki

[Address] Inside of Ehime Prefecture Iyo-gun Masaki-cho Oaza Tsutsui 151 5 Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) Ehime Works

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Objective] As mechanical property of compressive type, it is superior in perforated plate compressive strength at time of the especially moist heat, it is superior in impact resistance, it offers prepreg which gives preferred fiber-reinforced composite material as structural material.

[Constitution] Prepreg which designates that it consists of following constituent (A), (B), (C), the (C), it exists in front side from (B) as feature.

(A) Reinforcing fiber

(B) Epoxy resin composition where room temperature flexural modulus of cured product is 380 kgf/mm^2 or greater.

(C) Epoxy resin composition where mode I energy releasing ratio of cured product is 160 J/m^2 or more.

[Claim(s)]

[Claim 1] Prepreg which designates that it consists of following constituent (A), (B), (C), the (C) it exists in front side (B) from as feature.

(A) Reinforcing fiber

(B) Epoxy resin composition where room temperature flexural modulus of cured product is 380 kgf/mm^2 or greater.

(C) Epoxy resin composition where mode I energy releasing ratio of cured product is 160 J/m^2 or more.

[Claim 2] Flexural modulus with 82°C after boiling water 2 0

0時間吸水後の82°Cでの曲げ弾性率が280kgf/mm²以上である、請求項1のプリプレグ。

【請求項3】 エポキシ樹脂組成物(C)の硬化物のモードIエネルギー開放率が240J/m²以上である、請求項1または2のプリプレグ。

【請求項4】 エポキシ樹脂組成物(B)の硬化物の沸水20時間吸水後の82°Cでの曲げ弾性率が320kgf/mm²以上である、請求項1ないし3のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項5】 エポキシ樹脂組成物(B)中の、エポキシ成分の70%以上が3官能以上のエポキシ樹脂である、請求項1ないし4のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項6】 エポキシ樹脂組成物(C)中の、エポキシ成分の50%以上が1官能ないし2官能のエポキシ樹脂である、請求項1ないし5のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項7】 エポキシ樹脂組成物(C)がエポキシ樹脂可溶の熱可塑性樹脂、エラストマー、熱可塑性エラストマーのうち1種ないし2種以上を含有したものである、請求項1ないし6のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項8】 エポキシ樹脂に溶解した熱可塑性樹脂、エラストマー、熱可塑性エラストマーがエポキシ樹脂との反応性基を有する、請求項7のプリプレグ。

【請求項9】 強化繊維(A)が炭素繊維である、請求項1ないし8のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項10】 請求項1ないし9のいずれかに記載のプリプレグを硬化して得られる繊維強化複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、繊維強化複合材料製造用のプリプレグに関する。さらに詳しくは、圧縮系の機械特性に優れ、構造材料として好適な繊維強化複合材料を与えるプリプレグおよびそれを用いた繊維強化複合材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 強化繊維とマトリックス樹脂からなるポリマー基複合材料は、軽量で優れた機械特性を有するために、ス

hour absorbing water of cured product of epoxy resin composition (B) is the 280 kgf/mm² or greater, prepreg of Claim 1.

[Claim 3] Mode I energy releasing ratio of cured product of epoxy resin composition (C) is 240 J/m² or more, prepreg of the Claim 1 or 2.

[Claim 4] Flexural modulus with 82 °C after boiling water 20 hour absorbing water of cured product of epoxy resin composition (B) is the 320 kgf/mm² or greater, prepreg which is stated in any of Claims 1 through 3.

[Claim 5] 70 % or higher of epoxy component in epoxy resin composition (B) is epoxy resin of trifunctional or greater, the prepreg which is stated in any of Claims 1 through 4.

[Claim 6] 50 % or higher of epoxy component in epoxy resin composition (C) is epoxy resin of monofunctional or bifunctional, the prepreg which is stated in any of Claims 1 through 5.

[Claim 7] Epoxy resin composition (C) thermoplastic resin of epoxy resin soluble, is something which contains the inside one, two or more kinds of elastomer and thermoplastic elastomer, prepreg which is stated in the any of Claims 1 through 6.

[Claim 8] Thermoplastic resin, elastomer and thermoplastic elastomer which are melted in epoxy resin have the reactive group of epoxy resin, prepreg of Claim 7.

[Claim 9] Reinforcing fiber (A) is carbon fiber, prepreg which is stated in any of the Claim 1 to 8.

[Claim 10] Hardening prepreg which is stated in any of Claims 1 through 9, the fiber-reinforced composite material which is acquired.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention regards prepreg for fiber-reinforced composite material production. Furthermore details are superior in mechanical property of compressive type, regard the prepreg which gives preferred fiber-reinforced composite material as structural material and fiber-reinforced composite material which use that.

[0002]

[Prior Art] Polymer group composite material which consists of reinforcing fiber and matrix resin, in order to possess

スポーツ用品用途、航空宇宙用途、一般産業用途に広く用いられている。繊維強化複合材料の製造には、各種の方式が用いられるが、強化繊維にマトリックス樹脂を含浸されたシート状中間基材であるプリプレグを用いる方法が広く用いられている。この方法ではプリプレグを複数枚積層した後、加熱することによって複合材料の成形物が得られる。

【0003】プリプレグに用いられるマトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂ともに使用されるが、ほとんどの場合、取扱い性の優れた硬化性樹脂が用いられ、そのなかでもエポキシ樹脂が最も多く使用されている。また、マレイミド樹脂、シアネート樹脂およびこれらを組合わせたものもよく使用されている。

【0004】複合材料を構造材料として用いる場合に重要な物性の一つに圧縮強度がある。構造部材として用いる場合ボルト穴を設けることが多いため、特に有孔板の圧縮強度が重要になる。

【0005】一般にポリマー系の材料は、高温あるいは高湿条件下で強度や弾性率が低下する。したがって、ポリマーをマトリックスとする繊維強化複合材料の強度などの物性も高温あるいは高湿条件下で低下しやすい。しかし、複合材料を、航空機、車両、船舶などの構造材料として適用する場合は、高温あるいは高湿条件下でも物性を十分保持することが要求される。

【0006】複合材料を構造材料として用いる場合、圧縮強度は、特に重要な物性である。圧縮強度の測定には、無孔板、有孔板、円筒などの試験片を用いて行われるが、実際の使用においては、ボルト穴を設けた板材の形にすることが多いため、特に有孔板の圧縮強度、なかんずく高温高湿条件下での強度が重要になる。

【0007】複合材料を構造材料として用いる場合、耐衝撃性も重要になる。耐衝撃性に関して特に重要な物性に衝撃後圧縮強度がある。これは、工具落下、小石などの衝突による部材への衝撃で、複合材料の層間に剥離が生じ圧縮強度が低下する現象があり、これが著しいと構造材料として用いることができなくなる。

mechanical property which is superior in light weight, is widely used for the sports goods application, aerospace application and general industry application. It can use to production of fiber-reinforced composite material, various system, but is impregnated method which uses prepreg which is a sheet intermediate substrate which has widely been used matrix resin for reinforcing fiber. molded article of composite material is acquired with this method multiple sheet after laminating prepreg by heating.

[0003] Both thermosetting resin and thermoplastic resin it is used as matrix resin which is used for the prepreg, but when it is a majority, it can use curable resin where the handling property is superior, even among those epoxy resin is most used. In addition, also maleimide resin, cyanate resin and combination these are well used.

[0004] When it uses composite material as structural material there is a compressive strength in one of the important property. When it uses as structural component because there is many a thing which provides the bolt hole, compressive strength of especially perforated plate becomes important.

[0005] As for material of polymer type, strength and elastic modulus decrease generally under high temperature or high humidity condition. Therefore, also strength or other property of fiber-reinforced composite material which designates polymer as the matrix is easy to decrease under high temperature or high humidity condition. But, composite material, when it applies, as airplane, vehicle and ship or other structural material the fully it is required even under high temperature or high humidity condition that you keep property.

[0006] When composite material it uses, as structural material compressive strength is especially the important property. It is done in measurement of compressive strength making use of holeless sheet, the perforated plate and cylindrical pipe or other test piece, but because there is many a thing which is made shape of plate which provides bolt hole at time of actual using, compressive strength of especially perforated plate, especially intensity with the high temperature high humidity condition becomes important.

[0007] When composite material it uses, as structural material also impact resistance becomes important. There is a compressive strength after impact in especially important property in regard to impact resistance. As for this, with impact to member due to fallen tool and stone or other collision, exfoliation occurs in interlayer of composite material and to be a phenomenon where compressive strength decreases, when this is considerable, cannot use becomes as structural material and.

【0008】複合材料の圧縮強度を向上させるためには、一般にマトリックス樹脂の弾性率を上げることが有効である。エポキシ樹脂硬化物の弾性率を高くすることは、配合する原料を選ぶことにより、可能である。しかし、一般に弾性率の高いエポキシ樹脂硬化物は靱性が低い、すなわち脆いため、耐衝撃性、特に衝撃後圧縮強度、さらには疲労などの特性が不良になり、実用上、弾性率の大きいものを使用することができなかった。

【0009】また逆に、衝撃後圧縮強度が高くなるような、高靱性のエポキシ樹脂硬化物をマトリックス樹脂を用いると、一般にこれらのものは、弾性率をあまり高くできないため、圧縮強度の高い繊維強化複合材料を得ることはできなかった。

【0010】以上のように、現状では、高い圧縮強度、特に有孔板圧縮強度と高い耐衝撃性、特に衝撃後圧縮強度を両立させる材料が得られていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、圧縮系の機械特性、特に湿熱時の有孔板圧縮強度に優れるとともに耐衝撃性に優れ、構造材料として好適な繊維強化複合材料を与えるプリプレグを提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的に沿う本発明のプリプレグは、次の構成要素(A)、(B)、(C)からなり、(C)が(B)より表面側に存在していることを特徴とするプリプレグである。

(A) 強化繊維

(B) 硬化物の室温曲げ弾性率が 380 kgf/mm^2 以上であるエポキシ樹脂組成物

(C) 硬化物のモードIエネルギー開放率が 160 J/m^2 以上であるエポキシ樹脂組成物

【0013】また、本発明に係る繊維強化複合材料は、このようなプリプレグを硬化して成形したものからなる。

【0014】以下本発明を具体的に説明する。本発明のプリプレグは、2種類のエポキシ樹脂組成物を用いる、すなわち

[0008] In order compressive strength of composite material to improve, it is effective to increase elastic modulus of matrix resin generally. To make elastic modulus of epoxy resin cured product high, it is possible by choosing the starting material which is combined. But, because epoxy resin cured product where elastic modulus is high generally toughness is low, namely is brittle, compressive strength after impact resistance and especially impact, furthermore fatigue or other characteristic became defect, in regard to utility, could not use those where elastic modulus is large.

[0009] In addition conversely, it seems that compressive strength after impact becomes high, when epoxy resin cured product of high toughness matrix resin is used, generally as for any these things, elastic modulus because it cannot make excessively high, it could not obtain fiber-reinforced composite material where compressive strength is high.

[0010] Like above, with present state, high compressive strength and especially perforated plate compressive strength being compatible, material which can has not been acquired compressive strength after the high impact resistance and especially impact.

[0011]

[Problems to be Solved by the Invention] It is to offer prepreg where objective of this invention, as mechanical property of the compressive type, it is superior in perforated plate compressive strength at time of especially moist heat, is superior in impact resistance, gives preferred fiber-reinforced composite material as structural material.

[0012]

[Means to Solve the Problems] Prepreg of this invention which parallels to above-mentioned objective consists of following constituent (A), (B), (C), is prepreg which designates that (C) it exists in front side (B) from as feature.

(A) Reinforcing fiber

(B) Epoxy resin composition where room temperature flexural modulus of cured product is 380 kgf/mm^2 or greater.

(C) Epoxy resin composition where mode I energy releasing ratio of cured product is 160 J/m^2 or more.

[0013] In addition, fiber-reinforced composite material which relates to this invention, hardening this kind of prepreg, consists of those which formed.

[0014] Below this invention is explained concretely. As for prepreg of this invention, epoxy resin composition of 2 kinds it

耐衝撃性、疲労に關与する表層には、硬化物が高靱性の、具体的には硬化物のモード I エネルギー開放率が 160 J/m^2 以上であるエポキシ樹脂組成物を用い、圧縮強度に寄与する内部には、硬化物が高弾性率の、具体的には硬化物の室温曲げ弾性率が 380 kgf/mm^2 以上であるエポキシ樹脂組成物を用いることにより、硬化物が高弾性率であるエポキシ樹脂組成物もしくは硬化物が高靱性であるエポキシ樹脂組成物を単独でプリプレグのマトリックス樹脂として使用する場合の欠点を解消したものである。

【0015】本発明に用いる強化繊維（Ａ）としては、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維などが用いられる。これらのうちでは、特に炭素繊維が好ましい。強化繊維の形態としては、一方向に引き揃えた長繊維、トウ、織物、マット、ニット、組み紐などが用いられる。

【0016】プリプレグ内部に用いるエポキシ樹脂組成物（B）は、その硬化物が高弾性率、具体的には、室温曲げ弾性率が 380 kgf/mm^2 以上であるものが用いられる。エポキシ樹脂組成物（B）の硬化物の曲げ弾性率の測定は、プリプレグの硬化条件と同じ硬化温度、硬化時間を用いて、エポキシ樹脂組成物を硬化してカットし、厚み 2 mm 、幅 10 mm 、長さ 60 mm の試験片を作製し、スパン間 32 mm の3点曲げで測定する。

【0017】繊維強化複合材料を構造材料として用いる場合は、高温高湿時の物性低下が小さいことが必要である。マトリックス樹脂の弾性率の高温高湿時の低下が小さいことは、この点で重要になる。樹脂組成物(B)は、その硬化物を上記寸法の試験片とし、沸騰水中で20時間浸漬した後の82℃での曲げ弾性率が280kgf/mm²以上であることが好ましい。さらに沸騰水中で20時間浸漬した後の82℃での曲げ弾性率が320kgf/mm²以上であればより好ましい。

【0018】エポキシ樹脂組成物(B)は、主として、エポキシ樹脂と硬化剤よりなる。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールB型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂、フェノール化合物とジシクロペンタジエンの共重合体を原料とするエポキシ樹脂、ジグリシジルレゾルシノール、テトラキス(グリシジルオキシフェニル)エタン、トリス(グリシジルオ

uses, namely impact resistance. Participates in fatigue in surface layer which, cured product high toughness. Concretely epoxy resin composition where mode I energy releasing ratio of cured product is 160 J/m² or more to use. In inside which contributes to compressive strength, epoxy resin composition where epoxy resin composition or cured product where cured product is high elastic modulus cured product high elastic modulus, by using epoxy resin composition where room temperature flexural modulus of cured product is 380 kgf/mm² or greater concretely, are high toughness it is something which cancels deficiency when you use as the matrix resin of prepreg with alone.

[0015] It can use glass fiber, carbon fiber, aramid fiber, boron fiber, alumina fiber and the silicon carbide fiber etc as reinforcing fiber (A) which is used for this invention. Among these, especially carbon fiber is desirable. As shape of reinforcing fiber, it pulls to one direction and it can use the filament, tow, weave, mat, knit and braid etc which are arranged.

[0016] As for epoxy resin composition (B) which is used for pre prep inside, high modulus, those whereconcretely, room temperature flexural modulus is 380 kgf/mm² or greater it can use cured product. Hardening epoxy resin composition same cure temperature as hardening condition of prepreg, makinguse of curing time, it cuts off measurement of flexural modulus of thecured product of epoxy resin composition (B), produces test piece of thickness 2 mm, width 10 mm and the length 60 mm, measures with 3-point bending of span 32 mm.

[0017] When fiber-reinforced composite material it uses, as structural material it is necessary for property decrease at time of high temperature high humidity to be small. In this point it becomes important for decrease at time of the high temperature high humidity of elastic modulus of matrix resin to be small. resin composition (B) designates cured product as test piece of above-mentioned dimension, 20 hour after soaking it is desirable in boiling water for the flexural modulus with 82 °C to be 280 kgf/mm² or greater. Furthermore if 20 hour after soaking, flexural modulus with 82 °C is the 320 kgf/mm² or greater in boiling water, it is more desirable.

[0018] Epoxy resin composition (B) consists of epoxy resin and curing agent mainly. As epoxy resin, it can use glycidyl amine type epoxy resin and these blend like glycidyl ether type epoxy resin, the tetra glycidyl diamino diphenylmethane, triglycidyl amino phenol, triglycidyl amino cresol and tetra glycidyl xylene diamine like epoxy resin, diglycidyl resorcinol, the tetrakis (glycidyl oxy phenyl) ethane and tris (glycidyl oxy phenyl) methane which designate copolymer of epoxy resin, the phenol compound and dicyclopentadiene which

キシフェニル)メタンのようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾール、テトラグリシジルキシレンジアミンのようなグリシジリアルアミン型エポキシ樹脂およびこれらの混合物が用いられるがこれに限定されるものではない。

【0019】樹脂硬化物の高弾性率を実現するには、エポキシ樹脂成分中の70%以上が3官能以上のエポキシ樹脂であることが好ましい。3官能以上のエポキシ樹脂としては、テトラキス(グリシジルオキシフェニル)エタン、トリス(グリシジルオキシフェニル)メタンのようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジリアルアミノクレゾール、テトラグリシジルキシレンジアミンのようなグリシジリアルアミン型エポキシ樹脂やナフタレン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂がある。これらのうち1種或いは2種以上を配合して用いることができる。特に4官能のグリシジリアルアミン型エポキシ樹脂であるテトラグリシジリアルジアミノジフェニルメタンを主成分として配合することが、高温高湿条件での弾性率低下が少なく好ましい。

【0020】また、剛直な骨格を有する2官能性のエポキシ樹脂、たとえば、ナフタレン骨格や、フルオレン骨格、ピフェニル骨格、ジシクロペンタジエン骨格を分子内に有するエポキシ樹脂を分子内に有するエポキシ樹脂の配合もまた高弾性率および高温高湿条件での小さい弾性率低下の実現の効果をもち好ましい。

【0021】硬化剤としては、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンのような芳香族アミン、脂肪族アミン、イミダゾール誘導体、ジシアンジアミド、テトラメチル Guanidine、チオ尿素付加アミン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物のようなカルボン酸無水物、カルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリフェノール化合物、ノボラック樹脂、ポリメルカプタン、三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようなルイス酸錯体などがあげられるがこれに限定されるものではない。

【0022】これらの硬化剤には、硬化活性を高めるために適当な硬化助剤を組合わせることができる。好ましい例としては、ジシアンジアミドに、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素(DCMU)を硬化助剤として組合わせる例、カルボン酸無水物やノボラック樹脂に第三アミンを硬化助剤として組合わせる例などが挙げられる。

【0023】高弾性率であり、高温高湿条件での弾性率低下が少ない硬化物を得るためには、硬化剤としてジアミノジフェニルスルホンを用いることが好ましく、特にその異性体のなかでも、3,3'-ジアミノジフェニルスルホンを用いる

possess bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, bisphenol S form epoxy resin, the bisphenol B type epoxy resin, naphthalenic epoxy resin, novolac type epoxy resin and fluorene skeleton as starting material but it is not something which limit is done in this.

[0019] High elastic modulus of cured resin is actualized, it is desirable for 70 % or more in the epoxy resin component to be epoxy resin of trifunctional or greater. As epoxy resin of trifunctional or greater, there is a glycidyl amine type epoxy resin and a naphthalenic epoxy resin and a novolac type epoxy resin like glycidyl ether type epoxy resin, tetra glycidyl diamino diphenylmethane, triglycidyl amino phenol, triglycidyl amino cresol and tetra glycidyl xylene diamine like the tetrakis (glycidyl oxy phenyl) ethane and tris (glycidyl oxy phenyl) methane. Combining 1 kind or 2 kinds or more among these, you can use. As main component, elastic modulus decrease with high temperature high humidity condition it is desirable few to combine tetra glycidyl diamino diphenylmethane which is a glycidyl amine type epoxy resin of especially quaternary.

[0020] In addition, it is desirable epoxy resin of bifunctional which possesses the rigid skeleton, combination of epoxy resin which possesses epoxy resin which possesses for example naphthalene skeleton and fluorene skeleton, biphenyl skeleton and dicyclopentadiene skeleton in the intramolecular in intramolecular and with effect of actualization of elastic modulus decrease where with high elastic modulus and high temperature high humidity condition are small.

[0021] As curing agent, you can list carboxylic acid anhydride, carboxylic acid hydrazide, carboxylic acid amide, polyphenol compound, the novolac resin, polymercaptan and like boron trifluoride ethylamine complex Lewis acid complex etc, like aromatic amine, the aliphatic amine, imidazole derivative, dicyanodiamide, tetramethyl guanidine, thiourea-modified amine and methyl hexahydrophthalic acid anhydride like diamino diphenylmethane and diamino diphenylsulfone, but it is not something which limit is done in this.

[0022] Is possible fact that suitable auxiliary curing agent is combined in order to raise the hardening activity to these curing agent. As desirable example, you can list to dicyanodiamide, example, carboxylic acid anhydride and combines tertiary amine in novolac resin as auxiliary curing agent example etc which combine 3-(3,4-di chlorophenyl)-1,1-di methyl urea (DCMU) as auxiliary curing agent.

[0023] It is a high elastic modulus, in order to obtain cured product whose elastic modulus decrease with the high temperature high humidity condition is little, it is desirable to use diamino diphenylsulfone, as curing agent, especially it is desirable even in

ことが特に好ましい。

【0024】エポキシ樹脂組成物(B)には、さらにエポキシ樹脂に可溶な熱可塑性樹脂を添加してもよい。好ましい熱可塑性樹脂としては、弾性率およびガラス転移温度の高いものが好ましく、具体的には、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミドが挙げられる。

【0025】プリプレグ表面に用いるエポキシ樹脂組成物(C)は、その硬化物が高靱性である。具体的には、硬化物のモードIエネルギー開放率が 160 J/m^2 以上、好ましくは 240 J/m^2 以上であるものが用いられる。硬化物のモードIエネルギー開放率 G_{IC} は、公知の破壊靱性測定法であるsingle edge notched bend; SENB法、compact tension; CT法、double torsion; DT法等(試験法の詳細は「プラスチックの破壊靱性」成澤郁夫著、ASTM-D5045-91等に記載されている)のいずれを用いてもよい。先に述べた方法により面積法で直接 G_{IC} を求めても良いし、 K_{IC} を測定し、別に引張り試験により求めた引張り弾性率Eとポワソン比 ν から $G_{IC} = (1 - \nu^2) K_{IC}^2 / E$ の式により求めても良い。

【0026】エポキシ樹脂組成物(C)も、主として、エポキシ樹脂と硬化剤よりなる。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールB型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂、フェノール化合物とジシクロペンタジエンの共重合体を原料とするエポキシ樹脂、ジグリシジルレゾルシノール、テトラキス(グリシジルオキシフェニル)エタン、トリス(グリシジルオキシフェニル)メタンのようなグリシジリエーテル型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジリアミノフェノール、トリグリシジリアミノクレゾール、テトラグリシジルキシレンジアミンのようなグリシジリアミン型エポキシ樹脂、必要に応じてモノエポキシ化合物等の反応性希釈剤およびこれらの混合物が用いられるがこれに限定されるものではない。

【0027】硬化剤としては、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンのような芳香族アミン、脂肪族アミン、イミダゾール誘導体、ジシアンジアミド、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物のようなカルボン酸無水物、カルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリフェノール化合物、ノボラック樹脂、ポリメルカプタン、三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようなルイス酸錯体などが挙げられるがこれに限定されるものではない。

especially isomer to use the 3,3'-di amino diphenylsulfone.

[0024] Furthermore it is possible to epoxy resin composition (B), to add soluble thermoplastic resin to the epoxy resin. As desirable thermoplastic resin, those where elastic modulus and glass transition temperature are high are desirable, concretely, can list polysulfone, polyether sulfone, polyimide and polyetherimide.

[0025] As for epoxy resin composition (C) which is used for pre prep surface, cured product is high toughness, it can use those where concretely, mode I energy releasing ratio of cured product is 160 J/m^2 or more and preferably 240 J/m^2 or more. mode I energy releasing ratio G_{IC} of cured product single edge notched bend which is a fracture toughness measurement method of public knowledge; the SENB method and compact tension; making use of which of (As for details of test method being stated in "fracture toughness of plastic" Narisawa Ikuro work and the ASTM-D5045-91 etc, it is) such as CT method and the double torsion; DT method is good. It is good seeking G_{IC} directly with surface area method with method which is expressed before and, it measures K_{IC} , separately it is good seeking from tensile modulus E and Poisson ratio ν which were sought with the tensile test with formula of $G_{IC} = (1 - \nu^2) K_{IC}^2 / E$.

[0026] Also epoxy resin composition (C), consists of epoxy resin and curing agent mainly. As epoxy resin, epoxy resin which possesses bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, the bisphenol S form epoxy resin, bisphenol B type epoxy resin, naphthalenic epoxy resin, novolac type epoxy resin and fluorene skeleton, epoxy resin which designates copolymer of phenol compound and dicyclopentadiene as the starting material. glycidyl ether type epoxy resin like diglycidyl resorcinol, tetrakis (glycidyl oxy phenyl) ethane and tris (glycidyl oxy phenyl) methane, glycidyl amine type epoxy resin like tetra glycidyl diamino diphenylmethane, triglycidyl amino phenol, triglycidyl amino cresol and tetra glycidyl xylene dianiline, can use according to need mono epoxy compound or other reactive diluent and these blend, but it is not something which the limit is done in this.

[0027] As curing agent, you can list carboxylic acid anhydride, carboxylic acid hydrazide, carboxylic acid amide, polyphenol compound, the novolac resin, polymercaptan and like boron trifluoride ethylamine complex Lewis acid complex etc, like aromatic amine, the aliphatic amine, imidazole derivative, dicyanodiamide, tetramethyl guanidine, thiourea-modified amine and methyl hexahydrophthalic acid anhydride like diamino diphenylmethane and diamino diphenylsulfone but it is not something which the limit is done in this.

【0028】これらの硬化剤には、硬化活性を高めるために適当な硬化助剤を組合わせることができる。好ましい例としては、ジシアンジアミドに、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素(DCMU)を硬化助剤として組合わせる例、カルボン酸無水物やノボラック樹脂に第三アミンを硬化助剤として組合わせる例などが挙げられる。

【0029】硬化物が高靱性であるエポキシ樹脂組成物を得る手法は、様々なものが知られている。エポキシ樹脂の配合による手法としては、架橋密度を小さくする手法が有効で、1官能ないし2官能のエポキシ樹脂をエポキシ樹脂成分中の50%以上配合することにより達成できる。1官能ないし2官能エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールB型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂、ジグリシジルレゾルシノール、及び種々の反応性希釈剤が上げられる。2官能エポキシ樹脂では架橋点間距離が大きくなるエポキシ当量の大きい品種が有効である。しかし、これだけでは、弾性率や耐熱性が低下するため、例えばグリシジルアミン型エポキシ樹脂と配合するなどの方法をとることが好ましい。2官能エポキシ樹脂のなかでも、ナフタレン骨格、フルオレン骨格、ビスフェニル骨格を分子内に有するものは、弾性率や耐熱性にすぐれるため好ましい。

【0030】また、エポキシ樹脂硬化物の靱性は、硬化剤の選択によっても高めることができる。例えば、N,N'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルスルホンや、4,4'-フェニレンジイソプロピリデンビス(2,5-ジメチルアニリン)、4,4'-ジアミノジフェニルメタンおよびそのアルキル置換誘導体、m-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミンのような硬化剤の配合は靱性を高める効果がある。

【0031】樹脂靱性を高めるために最も一般的に用いられる方法は、エポキシ樹脂に可溶のエラストマー、または熱可塑性樹脂を配合する方法である。ここで、エラストマー、または熱可塑性樹脂がエポキシ樹脂に可溶とは、エラストマー、または熱可塑性樹脂を配合したエポキシ樹脂組成物が均一相をなす温度領域が存在することを意味する。室温での樹脂組成物の相分離や硬化物の相分離がおこってもよい。むしろ、硬化物では、エラストマー、または熱可塑性樹脂に富む相が分離することは好ましく、相分離の形態が熱可塑性樹脂に富む相が連続相となる逆海島構造或いは相互侵入網目構造をとることが、特に好ましい。室温での樹脂組成物が相分離する場合は、樹脂組成物の調製の過程において、一度完全に溶解し、室温において相分離が生じても実質的にエラストマー、または熱可塑性樹脂が樹脂組成物中に均一に分布させるこ

【0028】 Is possible fact that suitable auxiliary curing agent is combined in order to raise the hardening activity to these curing agent. As desirable example, you can list to dicyanodiamide, example, carboxylic acid anhydride and combines tertiary amine in novolak resin as auxiliary curing agent example etc which combine 3-(3,4-di chlorophenyl)-1,1-di methyl urea (DCMU) as auxiliary curing agent.

【0029】 As for technique which obtains epoxy resin composition where cured product is high toughness, various ones are known. technique which makes crosslink density small as technique due to the combination of epoxy resin, being effective, it can achieve epoxy resin of the monofunctional or bifunctional 50 % or higher in epoxy resin component by combining. As monofunctional or bifunctional epoxy resin, it can increase epoxy resin, diglycidyl resorcinol, and the various reactive diluent which possess bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, bisphenol S form epoxy resin, bisphenol B type epoxy resin, the naphthalenic epoxy resin and fluorene skeleton. With bifunctional epoxy resin variety where epoxy equivalent where crosslink point interval becomes large is large is effective. But, with just this, because elastic modulus and heat resistance decrease, it is undesirable to take or other method which is combined with for example glycidyl amine type epoxy resin. Those which possess naphthalene skeleton, fluorene skeleton and biphenyl skeleton in intramolecular, because it is superior in elastic modulus and heat resistance, are desirable even in bifunctional epoxy resin.

【0030】 In addition, with selection of curing agent to raise it is possible the toughness of epoxy resin cured product. for example N,N'-di methyl-4,4'-di amino diphenyl sulfone and 4,4'-phenylene diisopropylidene bis (2,5-di methyl aniline), 4,4'-di amino diphenyl methane and its alkyl substituted derivative, as for combination of curing agent like m-phenylenediamine and m-xylylene diamine there is an effect which raises toughness.

【0031】 Method which is used most generally in order to raise resin toughness is the method which combines elastomer, or thermoplastic resin of soluble in the epoxy resin. Here, elastomer or thermoplastic resin soluble, means fact that temperature region where epoxy resin composition which combines elastomer or thermoplastic resin forms homogenous phase exists in epoxy resin. phase separation of resin composition with room temperature and phase separation of cured product may happen. Rather, with cured product, as for phase which is rich to elastomer or the thermoplastic resin separating it is desirable, especially it is desirable to take inverted island-in-sea structure or interpenetrating network structure where phase where form of the phase separation is rich to thermoplastic resin becomes continuous phase. When resin

とが好ましい。

【0032】エラストマーとしては、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、クロロブレンゴム、シリコンゴム、ポリエステル系熱可塑性エラストマーなどを用いることができる。

【0033】熱可塑性樹脂としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、芳香族ポリエステルを用いる例ができる。

【0034】これらエラストマー、または熱可塑性樹脂は、分子量が大きいと、添加により樹脂組成物の粘度を高くする作用が著しくなるため、分子量の小さいもの、あるいはオリゴマーが好ましい。

【0035】硬化物でエラストマー、または熱可塑性樹脂に富む相が分離する場合、相間の接着が靱性発現に影響し、接着が不十分だと靱性発現が不十分になる場合がある。この場合、エラストマー、または熱可塑性樹脂にエポキシ樹脂或いは硬化剤と反応し得る、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基などの官能基をもたせると、相間の接着が改良され硬化物の靱性を向上させる効果がある。また、エポキシ樹脂とこれに配合するエラストマー、または熱可塑性樹脂の双方に親和性をもつ相溶化剤を添加することも接着性改良のためには好ましい。相溶化剤の添加には相分離の形態を制御して靱性を向上させる効果もある。

【0036】硬化物が熱可塑性樹脂に富む相が連続相となる逆海島構造或いは相互侵入網目構造のような相分離構造をとるようになるためには、エポキシ樹脂と相溶性のよい成分と相溶性に乏しい成分からなるブロック共重合体からなるエラストマー、または熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。

【0037】一般にエラストマーと熱可塑性樹脂の添加を比較すると、熱可塑性樹脂を添加した場合の方が、繊維強化複合材料の耐熱性が優れるため好ましい。熱可塑性エラストマーは、通常のエラストマーと異なり耐熱性に優れた繊維強化複合材料を得ることができるため、これもまた好ましい。

【0038】エポキシ樹脂組成物(C)には上記手法を適宜

composition with room temperature phase separation it does, one time it melts completely in process of manufacturing resin composition, phase separation occurring in room temperature, substantially, it is desirable for elastomer or thermoplastic resin to be distributed to uniform in resin composition.

[0032] As elastomer, butadiene-acrylonitrile copolymer, chloroprene rubber, silicone rubber and polyester thermoplastic elastomer etc can be used.

[0033] As thermoplastic resin, example which uses polysulfone, polyether sulfone, polyether ketone, the polyimide, polyetherimide and aromatic polyester is possible.

[0034] As for these elastomer, or thermoplastic resin, when molecular weight is large, because the action which makes viscosity of resin composition high with addition becomes considerable, thing or oligomer where molecular weight is small is desirable.

[0035] When phase which is rich to elastomer or thermoplastic resin with cured product separates, when glueing between phases has an influence on toughness revelation, glueing is insufficient, there are times when toughness revelation becomes insufficient. In this case, it can react with epoxy resin or curing agent in elastomer or the thermoplastic resin, when it makes epoxy group, carboxyl group, hydroxy group and amino group or other functional group have, glueing between phases is improved and toughness of cured product is an effect which improves. In addition, epoxy resin adding compatibilizer which both of elastomer or the thermoplastic resin which is combined to this has affinity for adhesiveness improvement it is desirable. Controlling form of phase separation in addition of compatibilizer, toughness there is also an effect which improves.

[0036] In order to try to take phase separated structure like inverted island-in-sea structure or interpenetrating network structure where the phase where cured product is rich to thermoplastic resin becomes continuous phase, it is desirable to use elastomer or thermoplastic resin which consists of block copolymer which consists of component which is lacking in component and the compatibility where epoxy resin and compatibility are good.

[0037] When addition of elastomer and thermoplastic resin is compared generally, because when thermoplastic resin is added, heat resistance of fiber-reinforced composite material is superior it is desirable. thermoplastic elastomer because fiber-reinforced composite material which is superior in heat resistance unlike the conventional elastomer can be acquired, this is desirable.

[0038] As needed combining above-mentioned technique to epo

組合わせて適用することができる。本発明のプリプレグにおけるエポキシ樹脂組成物(B)とエポキシ樹脂組成物(C)の好ましい重量比は、50:50~90:10である。

【0039】衝撃後圧縮強度を高めるためには、プリプレグの片面または両面の表面近傍に高靱性材料を存在させ、積層、硬化して得られた複合材料の層間に高靱性材料を分布させる層間強化の手法が有効であることが知られている。高靱性材料としては、例えば特開昭63-162732号公報に示されるような熱可塑性樹脂、例えば特開平4-268361号公報に示されるようなエラストマー、例えば米国特許3,472,730号公報に示されるようなエラストマー変性熱硬化性樹脂を用いる方法が知られている。

【0040】本発明にも、上記の層間強化技術を適用することができるが、本発明に層間強化技術を適用する場合、層間強化に用いる材料としては、エラストマーあるいはエラストマー変性熱硬化性樹脂を用いると高温時の物性が低下するため、熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。本発明という層間強化とは室温から硬化温度にいたる温度範囲においてエポキシ樹脂に溶解しない成分を層間部分に局在化させ、積層層間を強化する技術を指す。従って、層間強化に用いる材料とエポキシ樹脂組成物(C)中にマトリックス樹脂の靱性向上を目的として添加するエポキシ可溶の熱可塑性樹脂、エラストマー、熱可塑性エラストマー等は厳密に区別される。

【0041】層間強化技術を適用する場合、層間強化材料の周囲のマトリックス樹脂が脆いと、層間強化の効果の発現が制限され、逆にマトリックス樹脂の靱性が高いと効果が大きくなる。したがって、単に高弾性率のマトリックス樹脂を用いた場合は、層間強化技術を用いてもその効果を十分に発現させることはむずかしいが、本発明のプリプレグに層間強化技術を適用すること、層間部分には高靱性の樹脂が存在することになり、層間強化の効果をよりよく発現させることが可能で、高い圧縮強度と衝撃後圧縮強度をかねそなえた繊維強化複合材料を得ることができる。

【0042】プリプレグの片面または両面の表面近傍に存在させる熱可塑性樹脂としては、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリ

xy resin composition (C), it can apply. weight ratio where epoxy resin composition (B) and epoxy resin composition (C) in prepreg of this invention are desirable is 50:50 to 90:10.

[0039] In order to raise compressive strength after impact, high toughness material existing in the surface vicinity of one surface or both surfaces of prepreg, laminate, hardening, it is known that technique of interlayer reinforcement which is distributed high toughness material to the interlayer of composite material which it acquires is effective. As high toughness material, method which uses kind of elastomer modified thermosetting resin which is shown in elastomer and kind of for example U.S. Patent 3,472,730 disclosure which are shown in thermoplastic resin and the kind of for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-268361 disclosure which are shown in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-162732 disclosure is known.

[0040] Above-mentioned interlayer reinforcement technology can be applied to also this invention, but when the interlayer reinforcement technology is applied to this invention, when elastomer or elastomer modified thermosetting resin is used as material which is used for interlayer reinforcement, because property at the time of high temperature decreases, it is desirable to use thermoplastic resin. localization doing component which is not melted in epoxy resin interlayer reinforcement as it is called in this invention in temperature range which reaches to cure temperature from room temperature in interlayer part amount, it points to technology which strengthens laminate interlayer. Therefore, in material and epoxy resin composition (C) which are used for interlayer reinforcement, toughness improvement of matrix resin it adds as object thermoplastic resin of the epoxy soluble which, elastomer and thermoplastic elastomer etc are distinguished strictly.

[0041] When interlayer reinforcement technology is applied, when matrix resin of surroundings of interlayer reinforcement is brittle, revelation of effect of interlayer reinforcement is restricted, when the toughness of matrix resin is high conversely, effect becomes large. Therefore, Simply, when matrix resin of high modulus is used, It is difficult to reveal effect in fully making use of the interlayer reinforcement technology, but in thing and interlayer part amount which apply interlayer reinforcement technology to the prepreg of this invention it is decided that resin of high toughness exists, being possible to reveal effect of interlayer reinforcement well, it combines the compressive strength after high compressive strength and impact and it can acquire fiber-reinforced composite material which it has.

[0042] polyamide, polyimide, polyetherimide, polyamideimide, polysulfone and polyether sulfone etc are desirable as thermoplastic resin which exists in surface vicinity of one

エーテルスルホンなどが好ましい。このなかでも、靱性およびマトリックス樹脂との接着性にすぐれるポリアミドが特に好ましい。ポリアミドは、特開平1-104624号公報に示されるようにエポキシ樹脂で変性したものをを用いることも可能である。

【0043】熱可塑性樹脂の形態としては、フィルム、粒子、繊維をとることができる。フィルム形態の場合、米国特許4,604,319号公報のごとく完全にプリプレグ表面を覆うと、表面タックを失うことになるが、特開昭63-97635号公報に示されるように通孔を設ける、特開平5-138785号公報に示されるように多孔質にする、特開平5-287091号公報に示されるようにテープ状フィルムを配列するなどの方法をとることにより、表面タックを保持することができる。

【0044】粒子形態の場合、粒子の形状は、特開平1-110537号公報に示されるような球状粒子でも、特開平1-110536号公報に示されるような非球状粒子でも、特開平5-1159号公報に示されるような多孔質粒子でもよい。

【0045】繊維形態としては、特開平2-69566号公報に示されるような短繊維、特開平4-292634号公報に示されるような長繊維平行配列、特開平2-32843号公報に示されるような織物、国際公開番号94016003号公報に示されるような不織布、ニットなどを用いることができる。

【0046】本発明のプリプレグは、まず、エポキシ樹脂組成物(B)を離型紙などの上にコーティングしたフィルムを用いて、シート状にした強化繊維の両側あるいは片側から樹脂を含浸させて一次プリプレグを作製し、続いてエポキシ樹脂組成物(C)を離型紙などの上にコーティングしたフィルムをその両側に貼り付けさらに含浸を行うことにより製造される。

【0047】本発明に層間強化技術を活用した場合のプリプレグを製造するには、以下にあげるような方法を用いることができる。第一は、前記の方法で作製したプリプレグの片面または両面に層間強化用熱可塑性樹脂を貼着または散布する方法である。第二の方法は、層間強化用熱可塑性樹脂が多孔質フィルム、織物、ニット、不織布などシート形態をとる場合に適用できる方法で、一次プリプレグの片面または両面にシート形態をとる層間強化用熱可塑性樹脂にエポキシ樹脂組成物(C)を含浸させたものを貼着して製造する方法である。第三の方法は、層間強化用熱可塑性樹脂が粒子、短繊維

surface or both surfaces of prepreg. Even among these, polyamide which is superior in adhesiveness of the toughness and matrix resin especially is desirable. polyamide, as shown in Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-104624 disclosure, using those which modified are done is possible with epoxy resin.

[0043] As shape of thermoplastic resin, it can take film, particle and the fiber. In case of film shape, as though it is a U.S. Patent 4,604,319 disclosure, when prepreg surface is covered completely, it means to lose surface tackiness, but as shown in the Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-97635 disclosure, as provides passage hole, shown in Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-138785 disclosure as it makes the porous, shown in Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-287091 disclosure surface tackiness can be kept by taking or other method which arranges tape film

[0044] In case of particle morphology, shape of particle is shown in Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-110537 disclosure, with kind of spherical particle which is shown in Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-110536 disclosure and, with aspherical shape particle and, is good with kind of porous particle which is shown in Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-1159 disclosure.

[0045] As fiber form, kind of short fiber which is shown in Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-69566 disclosure, Kind of filament parallel arrangement which is shown in Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-292634 disclosure, Kind of weave which is shown in Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-32843 disclosure, nonwoven fabric and kind of knit etc which are shown in International Patent Publication number 94016003 disclosure can be used.

[0046] Prepreg of this invention impregnating resin from both sides or the one side of reinforcing fiber which is made sheet making use of film which first, coating does epoxy resin composition (B) on mold release paper or other, produces the primary prepreg, continuously epoxy resin composition (C) sticks film which coating is done to both sides on mold release paper or other, is produced furthermore by impregnating.

[0047] Prepreg when interlayer reinforcement technology is applied to this invention is produced, kind of method which is increased below can be used. first is method which thermoplastic resin for interlayer reinforcement adhering or is spread in one surface or both surfaces of prepreg which is produced with the aforementioned method. second method adhering doing those where thermoplastic resin for interlayer reinforcement impregnates epoxy resin composition (C) with method which can be applied when the sheet shape is taken, in thermoplastic resin for interlayer reinforcement which such as

維などの離散した形態をとる場合に適用可能な方法で、一次プリプレグの両面に、層間強化用熱可塑性樹脂を分散させたエポキシ樹脂組成物 (C) を離型紙などに塗布したフィルムを貼着する方法である。

[0048]

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

(a) 樹脂組成物調製

下記原料を混練し、一次樹脂組成物を得た。

(1) テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン

(ELM434、住友化学工業 (株) 製)
90.0 部

(2) ビスフェノール A 型エポキシ樹脂

(エピコート 825、油化シェルエポキシ (株) 製)
10.0 部

(3) ポリエーテルスルホン

(PES5003P、住友化学工業 (株) 製)
12.3 部

(4) 3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン

(和歌山精化 (株) 製)
36.0 部

【0049】下記原料を混練し、二次樹脂組成物を得た。

(1) テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン

(ELM434、住友化学工業 (株) 製)
40.0 部

(2) ビスフェノール A 型エポキシ樹脂

(エピコート 828、油化シェルエポキシ (株) 製)
20.0 部

porous film takes the sheet shape in one surface or both surfaces of primary prepreg, weave, knit and nonwoven fabric, is the method which it produces. As for third method, thermoplastic resin for interlayer reinforcement particle and short fiber or other with the applicable method, is method which film which applied epoxy resin composition (C) which disperses thermoplastic resin for interlayer reinforcement to both sides of primary prepreg, to the mold release paper etc adhering is done when shape which dispersed is taken.

[0048]

[Working Example(s)] Below, this invention furthermore is explained in detail with Working Example.

Working Example 1

(A) Resin composition manufacturing

Kneading below-mentioned starting material, it acquired primary resin composition.

(1) Tetra glycidyl diamino diphenylmethane

(ELM434 and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) (strain) Make) 90.0 part

(2) Bisphenol A type epoxy resin

(Epikote 825 and Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) make) 10.0 part

(3) Polyether sulfone

(PES5003P and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) make) 12.3 part

(4) 3,3'-di amino diphenylsulfone

(Wakayama Seika K.K. (DN 69-375-8609) (strain) Make) 36.0 part

[0049] Kneading below-mentioned starting material, it acquired secondary resin composition.

(1) Tetra glycidyl diamino diphenylmethane

(ELM434 and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) (strain) Make) 40.0 part

(2) Bisphenol A type epoxy resin

(Epikote 828 and Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) make) 20.0 part

(3) ビスフェノールF型エポキシ樹脂

(エピコート807、油化シェルエポキシ(株)製)
40.0部

(4) 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン

(スミキュアS、住友化学工業(株)製)
43.0部

(5) ポリエーテルスルホン

(PES5003P、住友化学工業(株)製)
18.0部

【0050】(b) 樹脂硬化物の物性測定

(a) で調製した樹脂を180℃、2時間硬化して樹脂硬化物の板(曲げ弾性率測定:2mm厚、靱性(モードIエネルギー開放率)測定:6mm厚)を作製した。曲げ弾性率測定は、2mm厚の板を10mm幅に切り、スパン32mmにて行った。破壊靱性測定は6mm厚の板を高さ12.7mmに切断し、スパン108mmにて、ASTM-D5045-91記載の方法によりSENB法により測定を行った。

【0051】一次樹脂組成物の硬化物の室温曲げ弾性率は、420 kgf/mm²であり、沸水20時間吸水後の82℃での曲げ弾性率は、330 kgf/mm²であった。二次樹脂組成物の硬化物のモードIエネルギー開放率は180 J/m²であった。

【0052】(c) プリプレグの作製

(a) で調製した一次樹脂をリバースロールコーターを用いて離型紙上に塗布量が31.2 g/m²になるよう塗布して樹脂フィルムを作製した。次いで、二次樹脂を塗布量が20.5 g/m²になるよう塗布して樹脂フィルムを作製した。一方向に引き揃えた炭素繊維(T800H、東レ(株)製)を両側から、前記の一次樹脂フィルムではさみ、加熱加圧して樹脂を含浸させ、さらにその両側に二次樹脂フィルムを貼り付けて、炭素繊維目付190 g/m²、炭素繊維含有率64.8%のプリプレグを得た。

【0053】(d) 硬化板の作製

(c) で作製したプリプレグを長手方向に対する角度で(+45/0/-45/90度)_{2s}、および(+45/0/-45

(3) Bisphenol F type epoxy resin

(Epikote 807 and Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-882) make) 40.0 part

(4) 4,4'-di amino diphenylsulfone

(Sumicure S and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) (strain) Make) 43.0 part

(5) Polyether sulfone

(PES5003P and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) make) 18.0 part

[0050] (B) Physical measurement of cured resin

180 °C and 2 hours hardening resin which is manufactured with the (a), it produced sheet (flexural modulus measurement: 2 mm thickness, toughness (mode I energy releasing ratio) measurement: 6 mm thickness) of cured resin. It measured, it cut sheet of 2 mm thickness flexural modulus in 10 mm width, with the span 32 mm. fracture toughness measurement cut off sheet of 6 mm thickness in height 12.7 mm, with the span 108 mm, measured with method which is stated in ASTM-D5045-91 with the SENB method.

[0051] Room temperature flexural modulus of cured product of primary resin composition was 420 kgf/mm², flexural modulus with the 82 °C after boiling water 20 hour absorbing water was 330 kgf/mm². mode I energy releasing ratio of cured product of secondary resin composition was 180 J/m².

[0052] (C) Production of prepreg

In order on mold release paper for coating amount to become 31.2 g/m², primary resin which is manufactured with (a) making use of reverse roll coater applying, it produced resin film. Next, in order for coating amount to become 20.5 g/m², applying secondary resin, it produced resin film. It pulled to one direction and from both sides, putting between carbon fiber (T800H and Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) make) which is arranged with aforementioned primary resin film, heating and pressurizing doing, impregnating resin, furthermore sticking secondary resin film to both sides, it acquired prepreg of carbon fiber weight 190 g/m² and carbon fiber content 64.8%.

[0053] (D) Production of hardened sheet

Prepreg which is produced with (c) with angle for longitudinal direction was laminated with constitution of (+45/0/-45/90

／90度) 3Sの構成で積層した。これをオートクレーブ中で、温度180℃、圧力6 kgf/cm²の条件で2時間硬化を行った。

[0054] (e) 圧縮強度の測定

(+45/0/-45/90度) 2Sの構成の硬化板を、0°方向が12インチ、90°方向が1.5インチの長方形に切り出し、中央部に直径0.25インチの円形の孔を穿孔して有孔板に加工し、室温圧縮強度(24℃)、および高温高湿時圧縮強度(71℃の温水に2週間浸漬後82℃で測定)をインストロン1128型試験機を用いて測定した。結果は以下の通りである。

室温圧縮強度 : 45.1 ksi

高温高湿時圧縮強度 : 39.3 ksi

さらに、(+45/0/-45/90度) 3Sの構成の硬化板を0°方向が6インチ、90°方向が4インチの長方形に切り出し、その中央に270インチ・ポンドの落錘衝撃を与え、衝撃後の圧縮強度を測定した。結果は以下の通りである。

衝撃後圧縮強度 : 22.1 ksi

[0055] 比較例1

(a) 樹脂組成物調製

下記原料を混練し、樹脂組成物を得た。

(1) テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン

(ELM434、住友化学工業(株)製)
90.0部

(2) ビスフェノールA型エポキシ樹脂

(エピコート825、油化シェルエポキシ(株)製)
10.0部

(3) ポリエーテルスルホン

(PES5003P、住友化学工業(株)製)
12.3部

(4) 3,3'-ジアミノジフェニルスルホン

(和歌山精化(株)製)

degrees) 2S, and (45/0/-45/90 degrees) 3S. This in autoclave, it hardened 2 hours with condition of temperature 180°C and the pressure 6 kgf/cm².

[0054] Measurement of (e) compressive strength

(+45/0/-45/90 degrees) 0 degree direction 12 inch and 90 degree direction cut hardened sheet of constitution of the 2S, in rectangle of 1.5 inch, borehole did hole of round of diameter 0.25 inch in center and processed in perforated plate, at time of the room temperature compressive strength (24 °C), and high temperature high humidity measured compressive strength (In warm water of 71 °C after 2 weeks soaking with 82 °C measurement) making use of Instron 1128 type tester. Result is as follows.

Room temperature compressive strength : 45.1 ksi

At time of high temperature high humidity compressive strength : 39.3 ksi

Furthermore, 0 degree direction 6 inch and 90 degree direction cut hardened sheet of constitution of (+45/0/-45/90 degrees) 3S in rectangle of 4 inch, gave falling weight impact of 270 inch * pound to center, measured compressive strength after impact. Result is as follows.

Compressive strength : 22.1 ksi after impact

[0055] Comparative Example 1

(A) Resin composition manufacturing

Kneading below-mentioned starting material, it acquired resin composition.

(1) Tetra glycidyl diamino diphenylmethane

(ELM434 and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) (strain) Make) 90.0 part

(2) Bisphenol A type epoxy resin

(Epikote 825 and Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) make) 10.0 part

(3) Polyether sulfone

(PES5003P and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) make) 12.3 part

(4) 3,3'-di amino diphenylsulfone

(Wakayama Seika K.K. (DN 69-375-8609) (strain) Make)

36. 0部

【0056】(b) プリプレグの作製

(a) で調製した樹脂をリバースロールコーターを用いて離型紙上に塗布量が 51.7 g/m^2 になるよう塗布して樹脂フィルムを作製した。一方向に引き揃えた炭素繊維 (T800H、東レ(株)製) を両側から、前記の樹脂フィルムではさみ、加熱加圧して樹脂を含浸させて炭素繊維目付 190 g/m^2 、炭素繊維含有率64.8%のプリプレグを得た。

【0057】(c) 硬化板の作製

(b) で作製したプリプレグを(+45/0/-45/90度)_{2S}、および(+45/0/-45/90度)_{3S}の構成で積層した。これらを実施例1と同様の条件で硬化を行った。

【0058】(d) 圧縮強度の測定

(+45/0/-45/90度)_{2S}の構成の硬化板を、実施例1と同様に有孔板に加工し、室温圧縮強度、および高温高湿時圧縮強度を測定した。結果は以下の通りであった。

室温圧縮強度 : 45.2 ksi

高温高湿時圧縮強度 : 39.0 ksi

さらに、(+45/0/-45/90度)_{3S}の構成の硬化板を0°方向が6インチ、90°方向が4インチの長方形に切り出し、その中央に270インチ・ポンドの落錘衝撃を与え、衝撃後の圧縮強度を測定した。結果は以下の通りであった。

衝撃後圧縮強度 : 18.2 ksi

【0059】実施例2

(a) 高靱性化剤(アミン末端シロキサンポリイミドオリゴマー)の合成

窒素導入口および温度計、攪拌器および脱水トラップを装着した3000ml容のセパラブルフラスコに窒素置換のもとで392g(0.91mol)のビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(BAPS-M)、39g(0.11mol)の9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(FDA)、147g(0.11mol)のN

36.0 part

[0056] (B) Production of prepreg

In order on mold release paper for coating amount to become 51.7 g/m^2 , resin which is manufactured with (a) making use of reverse roll coater applying, it produced resin film. It pulled to one direction and from both sides, scissors and heating and pressurizing doing carbon fiber (T800H and Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) make) which is arranged with aforementioned resin film, impregnating resin, it acquired prepreg of carbon fiber weight 190 g/m^2 and the carbon fiber content 64.8 %.

[0057] (C) Production of hardened sheet

Prepreg which is produced with (b) was laminated with constitution of (+45/0/-45/90 degrees)_{2S}, and (+45/0/-45/90 degrees)_{3S}. It hardened these with condition which is similar to Working Example 1.

[0058] (D) Measurement of compressive strength

(+45/0/-45/90 degrees) Hardened sheet of constitution of 2S, was processed in same way as Working Example 1 in perforated plate, at time of room temperature compressive strength, and high temperature high humidity the compressive strength was measured. Result was as follows.

Room temperature compressive strength : 45.2 ksi

At time of high temperature high humidity compressive strength : 39.0 ksi

Furthermore, 0 degree direction 6 inch and 90 degree direction cut hardened sheet of constitution of (+45/0/-45/90 degrees)_{3S} in rectangle of 4 inch, gave falling weight impact of 270 inch * pound to center, measured compressive strength after impact. Result was as follows.

Compressive strength : 18.2 ksi after impact

[0059] Working Example 2

(A) Synthesis of high toughening agent (amine end siloxane polyimide oligomer)

In separable flask of 3000 ml capacity which mounts nitrogen inlet and thermometer, the stirrer and water removal trap bis [4-(3-aminophenoxy) phenyl] sulfone (BAPS-M) of 392g(0.91 mol), 9,9-bis(4-amino phenyl) fluorene (FDA) of 39g(0.11 mol), the amino end dimethylsiloxane (BY-16-853) [Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DN 69-066-9486) Ltd. make]

H₂ 当量 650 のアミノ末端シロキサン (BY-16-853) [東レ・ダウコーニング・シリコン (株) 製] を 2000 ml の N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に攪拌溶解した。そこへ固体状のビスフェニルテトラカルボン酸二無水物を 300 g (1.02 mol) を少しずつ加え、室温で 3 時間攪拌した後、120 °C に昇温し 2 時間攪拌した。フラスコを室温に戻しトリエチルアミン 50 ml とトルエン 50 ml を加えた後、再び昇温し 160 °C で共沸脱水すると約 30 ml の水が得られた。この反応混合物を冷却した後、倍量の NMP で希釈し、ゆっくりと 20 l のアセトン中に注ぎアミノ末端シロキサンポリイミドオリゴマーを固体生成物として沈殿させた。そして、その沈殿物を 200 °C で真空乾燥した。このオリゴマーの数平均分子量 (M_n) をジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定すると、ポリエチレングリコール (PEG) 換算で 5500 であった。またガラス転移点は示差熱分析計 (DSC) によると 223 °C であった。また、シロキサン骨格の導入およびアミノ末端であることは NMR スペクトルおよび IR スペクトルから確認できた。

[0060] (b) 樹脂組成物調製

下記原料を混練し、一次樹脂組成物を得た。

(1) テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン

(エピコート 604、油化シェルエポキシ (株) 製)
95.0 部

(2) ビスフェノール F 型エポキシ樹脂

(エピクロン 830、大日本インキ (株) 製)
5.0 部

(3) ポリエーテルスルホン

(PES5003P、住友化学工業 (株) 製)
10.5 部

(4) 3,3'-ジアミノジフェニルスルホン

(三井東圧ファイン (株) 製)
37.0 部

[0061] 下記原料を混練し、二次樹脂組成物を得た。(1) ~ (3) に (4) を予め溶解した後に (5) を混練した)

(1) テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン

(エピコート 604、油化シェルエポキシ (株) 製)

of NH₂ equivalent 650 of 147g (0.11 mol) it agitated melted in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) of 2000 ml in origin of nitrogen substitution. To there biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride of solid state it added 300g (1.02 mol) little by little, with room temperature 3 hours after agitating, temperature rise it did in the 120 °C and 2 hours agitated. When again you reset flask to room temperature and after adding triethylamine 50 ml and toluene 50 ml, temperature rise you do and azeotropic boiling it dehydrates with the 160 °C, water of approximately 30 ml acquired. After cooling this reaction mixture, it diluted with NMP of time quantity, poured in acetone of 20l slowly and it precipitated amine end siloxane polyimide oligomer as solid product. And, precipitate vacuum drying was done with 200 °C. When number average molecular weight (M_n) of this oligomer is measured with gel permeation chromatography (GPC) making use of the dimethylformamide (DMF) solvent, it was a 5500 with polyethylene glycol (PEG) conversion. In addition glass transition temperature according to differential thermal analyzer (DSC) was 223 °C. In addition, you could verify that it is an introduction and an amine end of siloxane skeleton from nmr spectrum and IR spectrum.

[0060] (B) Resin composition manufacturing

Kneading below-mentioned starting material, it acquired primary resin composition.

(1) Tetra glycidyl diamino diphenylmethane

(Epikote 604 and Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-88 make) 95.0 part

(2) Bisphenol F type epoxy resin

(Epicrone 830 and Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DN 69-057-4512) make) 5.0 part

(3) Polyether sulfone

(PES5003P and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) make) 10.5 part

(4) 3,3'-di amino diphenylsulfone

(Mitsui Kagaku Fine Chemicals Inc. (DN 69-067-3637) Make) 37.0 part

[0061] Kneading below-mentioned starting material, it acquired secondary resin composition. (After melting (4) in (1) to (3) beforehand, (5) was kneaded.)

(1) Tetra glycidyl diamino diphenylmethane

(Epikote 604 and Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-88

35.0部

(2) ビスフェノールA型エポキシ樹脂

(エピコート825、油化シェルエポキシ(株)製)
10.0部

(3) ビスフェノールF型エポキシ樹脂

(エピクロン830、大日本インキ(株)製)
55.0部

(4) 高靱性化剤

((a)で合成)
20.5部

(5) 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン

(スミキュアS、住友化学工業(株)製)
41.0部

【0062】(c) 樹脂硬化物の物性測定

(b)で調製した樹脂を180℃、2時間硬化して樹脂硬化物の板を作製し、実施例1と同様にして物性を評価した。一次樹脂組成物の硬化物の室温曲げ弾性率は、425 kgf/mm²であり、沸水20時間吸水後の82℃での曲げ弾性率は、335 kgf/mm²であった。二次樹脂組成物の硬化物のモードIエネルギー開放率は240 J/m²であった。

【0063】(d) プリプレグの作製

(b)で調製した一次樹脂をリバースロールコーターを用いて離型紙上に塗布量が31.2 g/m²になるよう塗布して樹脂フィルムを作製した。次いで、二次樹脂を塗布量が20.5 g/m²になるよう塗布して樹脂フィルムを作製した。一方向に引き揃えた炭素繊維(T800H、東レ(株)製)を両側から、前記の一次樹脂フィルムではさみ、加熱加圧して樹脂を含浸させ、さらにその両側に二次樹脂フィルムを貼り付けて、炭素繊維目付190 g/m²、炭素繊維含有率64.8%のプリプレグを得た。

【0064】(e) 硬化板の作製

(d)で作製したプリプレグを(+45/0/-45/90度)_{2S}、および(+45/0/-45/90度)_{3S}の構成で積層した。これらを実施例1と同様の条件で硬化を行った。

82) make) 35.0 part

(2) Bisphenol A type epoxy resin

(Epikote 825 and Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-88 82) make) 10.0 part

(3) Bisphenol F type epoxy resin

(Epicrone 830 and Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DN 6 9-057-4512) make) 55.0 part

(4) High toughening agent

(With (a) synthesis) 20.5 part

(5) 4,4'-di amino diphenylsulfone

(Sumicure S and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) Make) 41.0 part

[0062] (C) Physical measurement of cured resin

180 °C and 2 hours hardening resin which is manufactured with the (b), it produced sheet of cured resin, it appraised property to similar to Working Example 1. room temperature flexural modulus of cured product of primary resin composition was 425 kgf/mm², flexural modulus with the 82 °C after boiling water 20 hour absorbing water was 335 kgf/mm². mode I energy releasing ratio of cured product of secondary resin composition was 240 J/m².

[0063] (D) Production of prepreg

In order on mold release paper for coating amount to become 31.2 g/m², primary resin which is manufactured with (b) making use of reverse roll coater applying, it produced resin film. Next, in order for coating amount to become 20.5 g/m², applying secondary resin, it produced resin film. It pulled to one direction and from both sides, scissors and heating and pressurizing doing carbon fiber (T800H and Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) make) which is arranged with aforementioned primary resin film, impregnating resin, furthermore sticking secondary resin film to both sides, it acquired prepreg of carbon fiber weight 190 g/m² and carbon fiber content 64.8 %.

[0064] (E) Production of hardened sheet

Prepreg which is produced with (d) was laminated with constitution of (+45/0/-45/90 degrees)_{2S}, and (+45/0/-45/90 degrees)_{3S}. It hardened these with condition which is similar

【0065】(f) 圧縮強度の測定

(+45/0/-45/90度)_{2S}の構成の硬化板を、実施例1と同様に有孔板に加工し、室温圧縮強度、および高温高湿時圧縮強度を測定した。結果は以下の通りであった。

室温圧縮強度 : 44.2 ksi

高温高湿時圧縮強度 : 38.3 ksi

さらに、(+45/0/-45/90度)_{3S}の構成の硬化板を0°方向が6インチ、90°方向が4インチの長方形に切り出し、その中央に270インチ・ポンドの落錘衝撃を与え、衝撃後の圧縮強度を測定した。結果は以下の通りであった。

衝撃後圧縮強度 : 28.3 ksi

【0066】比較例2

(a) 樹脂組成物調製

下記原料を混練し、樹脂組成物を得た。

(1) テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン

(エポコート604、油化シェルエポキシ(株)製)
40.0部

(2) ビスフェノールA型エポキシ樹脂

(エポコート825、油化シェルエポキシ(株)製)
20.0部

(3) ビスフェノールF型エポキシ樹脂

(エピクロン830、大日本インキ(株)製)
40.0部

(4) 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン

(スミキュアS、住友化学工業(株)製)
43.0部

(5) ポリエーテルスルホン

(PES5003P、住友化学工業(株)製)

to Working Example 1.

[0065] Measurement of (f) compressive strength

(+45/0/-45/90 degrees) Hardened sheet of constitution of 2S, was processed in same way as Working Example 1 in perforated plate, at time of room temperature compressive strength, and high temperature high humidity the compressive strength was measured. Result was as follows.

Room temperature compressive strength : 44.2 ksi

At time of high temperature high humidity compressive strength : 38.3 ksi

Furthermore, 0 degree direction 6 inch and 90 degree direction cut hardened sheet of constitution of (+45/0/-45/90 degrees) 3S in rectangle of 4 inch, gave falling weight impact of 270 inch * pound to center, measured compressive strength after impact. Result was as follows.

Compressive strength : 28.3 ksi after impact

[0066] Comparative Example 2

(A) Resin composition manufacturing

Kneading below-mentioned starting material, it acquired resin composition.

(1) Tetra glycidyl diamino diphenylmethane

(Epikote 604 and Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-88 82) make) 40.0 part

(2) Bisphenol A type epoxy resin

(Epikote 825 and Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-88 82) make) 20.0 part

(3) Bisphenol F type epoxy resin

(Epicrone 830 and Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DN 69-057-4512) make) 40.0 part

(4) 4,4'-di amino diphenylsulfone

(Sumicure S and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) Make) 43.0 part

(5) Polyether sulfone

(PES5003P and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) Make)

18.0部

【0067】(b) 樹脂硬化物の物性測定

(a) で調製した樹脂を180℃、2時間硬化して樹脂硬化物の板を作製し、実施例1と同様にして物性を評価した。硬化物の室温曲げ弾性率は、350 kgf/mm²であり、沸水20時間吸水後の82℃での曲げ弾性率は、270 kgf/mm²であった。また、硬化物のモードIエネルギー開放率は180 J/m²であった。

【0068】(c) プリプレグの作製

(a) で調製した樹脂をリバースロールコーターを用いて離型紙上に塗布量が51.7 g/m²になるよう塗布して樹脂フィルムを作製した。一方向に引き揃えた炭素繊維(T800H、東レ(株)製)を両側から、前記の樹脂フィルムではさみ、加熱加圧して樹脂を含浸させて炭素繊維目付190 g/m²、炭素繊維含有率64.8%のプリプレグを得た。

【0069】(d) 硬化板の作製

(c) で作製したプリプレグを(+45/0/-45/90度)_{2S}、および(+45/0/-45/90度)_{3S}の構成で積層した。これらを実施例1と同様の条件で硬化を行った。

【0070】(e) 圧縮強度の測定

(+45/0/-45/90度)_{2S}の構成の硬化板を、実施例1と同様に有孔板に加工し、室温圧縮強度、および高温高湿時圧縮強度を測定した。結果は以下の通りであった。

室温圧縮強度 : 37.2 ksi

高温高湿時圧縮強度 : 32.1 ksi

さらに、(+45/0/-45/90度)_{3S}の構成の硬化板を0°方向が6インチ、90°方向が4インチの長方形に切り出し、その中央に270インチ・ポンドの落錘衝撃を与え、衝撃後の圧縮強度を測定した。結果は以下の通りであった。

衝撃後圧縮強度 : 23.0 ksi

5307) make) 18.0 part

【0067】(B) Physical measurement of cured resin

180 °C and 2 hours hardening resin which is manufactured with the (a), it produced plate of cured resin, it appraised property to similar to Working Example 1. room temperature flexural modulus of cured product was 350 kgf/mm², flexural modulus with 82 °C after the boiling water 20 hour absorbing water was 270 kgf/mm². In addition, mode I energy releasing ratio of cured product was 180 J/m².

【0068】(C) Production of prepreg

In order on mold release paper for coating amount to become 51.7 g/m², resin which is manufactured with (a) making use of reverse roll coater applying, it produced resin film. It pulled to one direction and from both sides, scissors and heating and pressurizing doing carbon fiber (T800H and Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) make) which is arranged with aforementioned resin film, impregnating resin, it acquired prepreg of carbon fiber weight 190 g/m² and the carbon fiber content 64.8 %.

【0069】(D) Production of hardened sheet

Prepreg which is produced with (c) was laminated with constitution of (+45/0/-45/90 degrees)_{2S}, and (+45/0/-45/90 degrees)_{3S}. It hardened these with condition which is similar to Working Example 1.

【0070】(E) Measurement of compressive strength

(+45/0/-45/90 degrees) Hardened sheet of constitution of 2S, was processed in same way as Working Example 1 in perforated plate, at time of room temperature compressive strength, and high temperature high humidity the compressive strength was measured. Result was as follows.

Room temperature compressive strength : 37.2 ksi

At time of high temperature high humidity compressive strength : 32.1 ksi

Furthermore, 0 degree direction 6 inch and 90 degree direction cut hardened sheet of constitution of (+45/0/-45/90 degrees)_{3S} in rectangle of 4 inch, gave falling weight impact of 270 inch * pound to center, measured compressive strength after impact. Result was as follows.

Compressive strength : 23.0 ksi after impact

[0071] 比較例3

(a) 樹脂組成物調製

下記原料を混練し、樹脂組成物を得た。(1)～(3)に(4)を予め溶解したものに(5)を混練した)

(1) テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン

(エポコート604、油化シェルエポキシ(株)製)
35.0部

(2) ビスフェノールA型エポキシ樹脂

(エポコート825、油化シェルエポキシ(株)製)
10.0部

(3) ビスフェノールF型エポキシ樹脂

(エポコート807、油化シェルエポキシ(株)製)
55.0部

(4) 高靱性化剤

(実施例2と同一物質)
28.5部

(5) 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン

(スミキュアS、住友化学工業(株)製)
42.1部

[0072] (b) 樹脂硬化物の物性測定

(a)で調製した樹脂を180℃、2時間硬化して樹脂硬化物の板を作製し、実施例1と同様に物性を評価した。硬化物の室温曲げ弾性率は、330kgf/mm²であり、沸水20時間吸水後の82℃での曲げ弾性率は、250kgf/mm²であった。また、硬化物のモードIエネルギー開放率は250J/m²であった。

[0073] (c) プリプレグの作製

(a)で調製した樹脂をリバースロールコーターを用いて離型紙上に塗布量が51.7g/m²になるよう塗布して樹脂フィルムを作製した。一方向に引き揃えた炭素繊維(T800H、東レ(株)製)を両側から、前記の樹脂フィルムではさみ、加熱加圧して樹脂を含浸させて炭素繊維目付190g/m²、炭素繊維含有率64.8%のプリプレグを得た。

[0071] Comparative Example 3

(A) Resin composition manufacturing

Kneading below-mentioned starting material, it acquired resin composition. ((5) was kneaded in those which melt (4) in (1) to (3) beforehand.)

(1) Tetra glycidyl diamino diphenylmethane

(Epikote 604 and Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-88 82) make) 35.0 part

(2) Bisphenol A type epoxy resin

(Epikote 825 and Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-88 82) make) 10.0 part

(3) Bisphenol F type epoxy resin

(Epikote 807 and Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-88 82) make) 55.0 part

(4) High toughening agent

(Working Example 2 same substance)
28.5 part

(5) 4,4'-di amino diphenylsulfone

(Sunicure S and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) Make) 42.1 part

[0072] (B) Physical measurement of cured resin

180 °C and 2 hours hardening resin which is manufactured with the (a), it produced plate of cured resin, it appraised property to similar to Working Example 1. room temperature flexural modulus of cured product was 330 kgf/mm², flexural modulus with 82 °C after the boiling water 20 hour absorbing water was 250 kgf/mm². In addition, mode I energy releasing ratio of cured product was 250 J/m².

[0073] (C) Production of prepreg

In order on mold release paper for coating amount to become 51.7 g/m², resin which is manufactured with (a) making use of reverse roll coater applying, it produced resin film. It pulled to one direction and from both sides, scissors and heating and pressurizing doing carbon fiber (T800H and Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) make) which is arranged with aforementioned resin film, impregnating resin, it acquired prepreg of carbon fiber weight 190 g/m² and the carbon fiber

【0074】(d) 硬化板の作製

(c) で作製したプリプレグを (+45/0/-45/90度)_{2S}、および (+45/0/-45/90度)_{3S} の構成で積層した。これらを実施例1と同様の条件で硬化を行った。

【0075】(e) 圧縮強度の測定

(+45/0/-45/90度)_{2S} の構成の硬化板を、実施例1と同様に有孔板に加工し、室温圧縮強度、および高温高湿時圧縮強度を測定した。結果は以下の通りであった。

室温圧縮強度 : 35.6 ksi

高温高湿時圧縮強度 : 31.3 ksi

さらに、(+45/0/-45/90度)_{3S} の構成の硬化板を0°方向が6インチ、90°方向が4インチの長方形に切り出し、その中央に270インチ・ポンドの落錘衝撃を与え、衝撃後の圧縮強度を測定した。結果は以下の通りであった。

衝撃後圧縮強度 : 32.2 ksi

【0076】実施例3

(a) 樹脂組成物調製

下記原料を混練し、一次樹脂組成物を得た。

(1) テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン

(ELM434、住友化学工業(株)製)
50.0部

(2) トリグリシジルパラアミノフェノール

(エピコート630、油化シェルエポキシ(株)製)
40.0部

(3) ビスフェノールF型エポキシ樹脂

(エピクロン830、大日本インキ(株)製)
10.0部

(4) ポリエーテルスルホン

content 64.8%

[0074] (D) Production of hardened sheet

Prepreg which is produced with (c) was laminated with constitution of (+45/0/-45/90 degrees)_{2S}, and (+45/0/-45/90 degrees)_{3S}. It hardened these with condition which is similar to Working Example 1.

[0075] (E) Measurement of compressive strength

(+45/0/-45/90 degrees) Hardened sheet of constitution of 2S, was processed in same way as Working Example 1 in perforated plate, at time of room temperature compressive strength, and high temperature high humidity the compressive strength was measured. Result was as follows.

Room temperature compressive strength : 35.6 ksi

At time of high temperature high humidity compressive strength : 31.3 ksi

Furthermore, 0 degree direction 6 inch and 90 degree direction cut hardened sheet of constitution of (+45/0/-45/90 degrees)_{3S} in rectangle of 4 inch, gave falling weight impact of 270 inch * pound to center, measured compressive strength after impact. Result was as follows.

Compressive strength : 32.2 ksi after impact

[0076] Working Example 3

(A) Resin composition manufacturing

Kneading below-mentioned starting material, it acquired primary resin composition.

(1) Tetra glycidyl diamino diphenylmethane

(ELM434 and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) Make) 50.0 part

(2) Triglycidyl para amino phenol

(Epikote 630 and Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) make) 40.0 part

(3) Bisphenol F type epoxy resin

(Epicrone 830 and Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DN 69-057-4512) make) 10.0 part

(4) Polyether sulfone

(PES5003P、住友化学工業(株)製)
14.0部

(5) 3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン

(三井東圧ファイン(株)製)
35.0部

【0077】下記原料を混練し、二次樹脂組成物を得た。(1)～(3)に(4)を予め溶解した後に(5)を混練した)

(1) テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン

(ELM434、住友化学工業(株)製)
38.0部

(2) ビスフェノールA型エポキシ樹脂

(エピコート828、油化シェルエポキシ(株)製)
12.0部

(3) ビスフェノールF型エポキシ樹脂

(エピクロン830、大日本インキ(株)製)
50.0部

(4) ポリエーテルイミド

(Uitem 1000、ゼネラルエレクトリック(株)製) 20.5部

(5) 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン

(スミキュアS、住友化学工業(株)製)
44.6部

【0078】(b) 樹脂硬化物の物性測定

(a) で調製した樹脂を180℃、2時間硬化して樹脂硬化物の板を作製し、実施例1と同様にして物性を評価した。一次樹脂組成物の硬化物の室温曲げ弾性率は、440 kgf/mm²であり、沸水20時間吸水後の82℃での曲げ弾性率は、320 kgf/mm²であった。二次樹脂組成物の硬化物のモードIエネルギー開放率は300 J/m²であった。

【0079】(c) プリプレグの作製

(a) で調製した一次樹脂をリバースロールコーターを用いて離型紙上に塗布量が31.2 g/m²になるよう塗布して樹脂フィルムを作製した。次いで、二次樹脂を塗布量が20.5 g/m²になるよう塗布して樹脂フィルムを作製した。

(PES5003P and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) make) 14.0 part

(5) 3,3'-di amino diphenylsulfone

(Mitsui Kagaku Fine Chemicals Inc. (DN 69-067-3637) Make) 35.0 part

[0077] Kneading below-mentioned starting material, it acquired secondary resin composition. (After melting (4) in (1) to (3) beforehand, (5) was kneaded.)

(1) Tetra glycidyl diamino diphenylmethane

(ELM434 and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) Make) 38.0 part

(2) Bisphenol A type epoxy resin

(Epikote 828 and Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) make) 12.0 part

(3) Bisphenol F type epoxy resin

(Epicrone 830 and Daiippon Ink & Chemicals Inc. (DN 69-057-4512) make) 50.0 part

(4) Polyetherimide

(Uitem 1000 and General Electric Ltd. make) 20.5 part

(5) 4,4'-di amino diphenylsulfone

(Sumicure S and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) Make) 44.6 part

[0078] (B) Physical measurement of cured resin

180 °C and 2 hours hardening resin which is manufactured with the (a), it produced sheet of cured resin, it appraised property to similar to Working Example 1. room temperature flexural modulus of cured product of primary resin composition was 440 kgf/mm², flexural modulus with the 82 °C after boiling water 20 hour absorbing water was 320 kgf/mm². mode I energy releasing ratio of cured product of secondary resin composition was 300 J/m².

[0079] (C) Production of prepreg

In order on mold release paper for coating amount to become 31.2 g/m², primary resin which is manufactured with (a) making use of reverse roll coater applying, it produced resin film. Next, in order for coating amount to become 20.5 g/m², applying

一方向に引き揃えた炭素繊維 (T800H、東レ (株) 製) を両側から、前記の一次樹脂フィルムではさみ、加熱加圧して樹脂を含浸させ、さらにその両側に二次樹脂フィルムを貼り付けて、炭素繊維目付 190 g/m^2 、炭素繊維含有率 64.8% のプリプレグを得た。

[0080] (d) 硬化板の作製

(c) で作製したプリプレグを (+45/0/-45/90度)_{2S}、および (+45/0/-45/90度)_{3S} の構成で積層した。これらを実施例 1 と同様の条件で硬化を行った。

[0081] (e) 圧縮強度の測定

(+45/0/-45/90度)_{2S} の構成の硬化板を、実施例 1 と同様に有孔板に加工し、室温圧縮強度、および高温高湿時圧縮強度を測定した。結果は以下の通りであった。

室温圧縮強度 : 44.2 ksi

高温高湿時圧縮強度 : 38.3 ksi

さらに、(+45/0/-45/90度)_{3S} の構成の硬化板を 0° 方向が 6 インチ、90° 方向が 4 インチの長方形に切り出し、その中央に 270 インチ・ポンドの落錘衝撃を与え、衝撃後の圧縮強度を測定した。結果は以下の通りであった。

衝撃後圧縮強度 : 30.3 ksi

[0082] 実施例 4

(a) 樹脂組成物調製

下記原料を混練し、一次樹脂組成物を得た。

(1) テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン

(エピコート 604、油化シェルエポキシ (株) 製)
90.0 部

(2) ビスフェノール A 型エポキシ樹脂

(エピコート 825、油化シェルエポキシ (株) 製)

secondary resin, it produced resin film. It pulled to one direction and from both sides, scissors and heating and pressurizing doing carbon fiber (T800H and Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) make) which is arranged with aforementioned primary resin film, impregnating resin, furthermore sticking secondary resin film to both sides, it acquired prepreg of carbon fiber weight 190 g/m^2 and carbon fiber content 64.8%.

[0080] (D) Production of hardened sheet

Prepreg which is produced with (c) was laminated with constitution of (+45/0/-45/90 degrees)_{2S}, and (+45/0/-45/90 degrees)_{3S}. It hardened these with condition which is similar to Working Example 1.

[0081] Measurement of (e) compressive strength

(+45/0/-45/90 degrees) Hardened sheet of constitution of 2S, was processed in same way as Working Example 1 in perforated plate, at time of room temperature compressive strength, and high temperature high humidity the compressive strength was measured. Result was as follows.

Room temperature compressive strength : 44.2 ksi

At time of high temperature high humidity compressive strength : 38.3 ksi

Furthermore, 0 degree direction 6 inch and 90 degree direction cut hardened sheet of constitution of (+45/0/-45/90 degrees)_{3S} in rectangle of 4 inch, gave falling weight impact of 270 inch * pound to center, measured compressive strength after impact. Result was as follows.

Compressive strength : 30.3 ksi after impact

[0082] Working Example 4

(A) Resin composition manufacturing

Kneading below-mentioned starting material, it acquired primary resin composition.

(1) Tetra glycidyl dianino diphenylmethane

(Epikote 604 and Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-88) make) 90.0 part

(2) Bisphenol A type epoxy resin

(Epikote 825 and Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-88)

10. 0部

(3) ポリエーテルスルホン

(PES5003P、住友化学工業(株)製)

12. 3部

(4) 3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン

(三井東圧ファイン(株)製)

36. 0部

【0083】下記原料を混練し、二次樹脂組成物を得た。

(1) テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン

(エポコート604、油化シェルエポキシ(株)製)

40. 0部

(2) ビスフェノールA型エポキシ樹脂

(エポコート825、油化シェルエポキシ(株)製)

20. 0部

(3) ビスフェノールF型エポキシ樹脂

(エポコート807、油化シェルエポキシ(株)製)

40. 0部

(4) 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン

(スミキュアS、住友化学工業(株)製)

43. 0部

(5) ポリエーテルスルホン

(PES5003P、住友化学工業(株)製)

14. 0部

(6) エポキシ変性ナイロン粒子

75. 4部

二次樹脂の原料のうち(6)のエポキシ変性ナイロン樹脂は、特開平1-104624号公報の実施例1に示されているものを用いた。

【0084】(b) 樹脂硬化物の物性測定

(a)で調製した樹脂を180℃、2時間硬化して樹脂硬化物の板を作製し、実施例1と同様にして物性を評価した。一次樹脂組成物の硬化物の室温曲げ弾性率は、420kgf/mm²であり、沸水20時間吸水後の82℃での曲げ弾性率

82) make) 10. 0 part

(3) Polyether sulfone

(PES5003P and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) make)

12. 3 part

(4) 3,3'-di amino diphenylsulfone

(Mitsui Kagaku Fine Chemicals Inc. (DN 69-067-3637) Make)

36. 0 part

[0083] Kneading below-mentioned starting material, it acquired secondary resin composition.

(1) Tetra glycidyl diamino diphenylmethane

(Epikote 604 and Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-88 82) make)

40. 0 part

(2) Bisphenol A type epoxy resin

(Epikote 825 and Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-88 82) make)

20. 0 part

(3) Bisphenol F type epoxy resin

(Epikote 807 and Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-88 82) make)

40. 0 part

(4) 4,4'-di amino diphenylsulfone

(Sumicure S and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) Make)

43. 0 part

(5) Polyether sulfone

(PES5003P and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) make)

14. 0 part

(6) Epoxy-modified nylon granule 75. 4 part

Epoxy-modified nylon resin of inside (6) of starting material of secondary resin used those which are shown in Working Example 1 of Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-104624 disclosure.

[0084] (B) Physical measurement of cured resin

180 °C and 2 hours hardening resin which is manufactured with the (a), it produced sheet of cured resin, it appraised property to similar to Working Example 1. room temperature flexural modulus of cured product of primary resin composition was

は330 kgf/mm²であった。エポキシ変性ナイロン粒子を除く二次樹脂組成物(1)~(5)の硬化物のモードIエネルギー解放率は170 J/m²であった。

[0085] (c) プリプレグの作製

(a)で調製した一次樹脂をリバースロールコーターを用いて離型紙上に塗布量が31.2 g/m²になるよう塗布して樹脂フィルムを作製した。次いで、二次樹脂を塗布量が20.5 g/m²になるよう塗布して樹脂フィルムを作製した。一方向に引き揃えた炭素繊維(T800H、東レ(株)製)を両側から、前記の一次樹脂フィルムではさみ、加熱加圧して樹脂を含浸させ、さらにその両側に二次樹脂フィルムを貼り付けて、炭素繊維目付190 g/m²、炭素繊維含有率64.8%のプリプレグを得た。

[0086] (d) 硬化板の作製

(c)で作製したプリプレグを(+45/0/-45/90度)_{2S}、および(+45/0/-45/90度)_{3S}の構成で積層した。これをオートクレーブ中で、温度180℃、圧力6 kgf/cm²の条件で2時間硬化を行った。

[0087] (e) 圧縮強度の測定

硬化板を、0°方向が12インチ、90°方向が1.5インチの長方形に切り出し、中央部に直径0.25インチの円形の孔を穿孔して有孔板に加工し、室温圧縮強度(24℃)、および高温高湿時圧縮強度(71℃の温水に2週間浸漬後82℃で測定)をインストロン1128型試験機を用いて測定した。結果は以下の通りである。

室温圧縮強度 : 44.8 ksi

高温高湿時圧縮強度 : 38.9 ksi

さらに、(+45/0/-45/90度)_{3S}の構成の硬化板を0°方向が6インチ、90°方向が4インチの長方形に切り出し、その中央に270インチ・ポンドの落錐衝撃を与え、衝撃後の圧縮強度を測定した。結果は以下の通りである。

420 kgf/mm², flexural modulus with the 82 °C after boiling water 20 hour absorbing water was 330 kgf/mm². mode I energy dissipation ratio of cured product of secondary resin composition ((1) to (5)) which excludes epoxy-modified nylon particle was the 170 J/m².

[0085] (C) Production of prepreg

In order on mold release paper for coating amount to become 31.2 g/m², primary resin which is manufactured with (a) making use of reverse roll coater applying, it produced resin film. Next, in order for coating amount to become 20.5 g/m², applying secondary resin, it produced resin film. It pulled to one direction and from both sides, scissors and heating and pressurizing doing carbon fiber (T800H and Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) make) which is arranged with aforementioned primary resin film, impregnating resin, furthermore sticking secondary resin film to both sides, it acquired prepreg of carbon fiber weight 190 g/m² and carbon fiber content 64.8%.

[0086] (D) Production of hardened sheet

Prepreg which is produced with (c) was laminated with constitution of (+45/0/-45/90 degrees)_{2S}, and (+45/0/-45/90 degrees)_{3S}. This in autoclave, it hardened 2 hours with condition of temperature 180 °C and the pressure 6 kgf/cm².

[0087] (E) Measurement of compressive strength

0 degree direction 12 inch and 90 degree direction cut hardened sheet, in rectangle of the 1.5 inch, borehole did hole of round of diameter 0.25 inch in center and processed in perforated plate, at time of room temperature compressive strength (24 °C), and high temperature high humidity measured compressive strength (In warm water of 71 °C after 2 weeks soaking with 82 °C measurement) making use of Instron 1128 type tester. Result is as follows.

Room temperature compressive strength : 44.8 ksi

At time of high temperature high humidity compressive strength : 38.9 ksi

Furthermore, 0 degree direction 6 inch and 90 degree direction cut hardened sheet of constitution of (+45/0/-45/90 degrees)_{3S} in rectangle of 4 inch, gave falling weight impact of 270 inch * pound to center, measured compressive strength after impact. Result is as follows.

衝撃後圧縮強度 : 45.2 ksi

【0088】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のプリプレグによるときは、上記実施例からも明らかなように、特定のマトリックス樹脂を組み合わせ用いたので、該プリプレグから得られた繊維強化複合材料は、圧縮系の機械特性、特に高温高湿条件で高い有孔板圧縮強度と高い耐衝撃性（衝撃後の圧縮強度）とを両立した。したがって、本発明に係るプリプレグを用いて得られる繊維強化複合材料は、ボルト穴等を有する有孔構造材料として好適なものとなり、適用可能な用途を大きく拡大することができる。

Compressive strength : 45.2 ksi after impact

[0088]

[Effects of the Invention] As above explained, when due to prepreg of this invention, as been cleared from above-mentioned Working Example, because it used combining the specific matrix resin, fiber-reinforced composite material which is acquired from said prepreg, mechanical property of compressive type, high perforated plate compressive strength high impact resistance (compressive strength after impact) with was compatible with especially high temperature high humidity condition. Therefore, making use of prepreg which relates to this invention the fiber-reinforced composite material which is acquired becomes preferred ones as porous structural material which possesses bolt hole etc, can expand applicable application largely.